

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-178769
(43)Date of publication of application : 27.06.2003

(51)Int.Cl. H01M 8/02
B01D 69/12
B01D 71/02
H01M 4/86
H01M 8/12

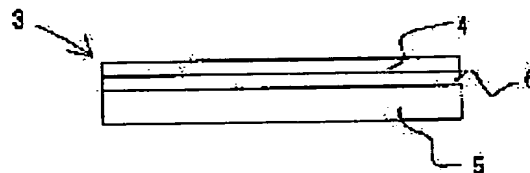
(21)Application number : 2001-376886 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC
(22)Date of filing : 11.12.2001 (72)Inventor : YAMADA KATSUNORI
MOTOI ICHIRO

(54) THIN FILM LAMINATED BODY, ITS MANUFACTURING METHOD, AND SOLID OXIDE
TYPE FUEL CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film laminated body, which is the thin film laminated body that is constituted by laminating of an ion conductive film and an electron conductive film, suppresses the reaction of both the films, and can demonstrate the characteristic of each the film such as ion conductivity nature and electron conductivity nature.

SOLUTION: The above thin film laminated body is constituted so that the thin film laminated body may have two thin films, which consist of the ion conductive films and electronic conductive films, and contain a middle film, which is intervened between the two thin films, and the above middle film may contain any one or more sorts of the elements which constitute the above ion conductive film, and any one or more sorts of the elements which constitute the above electronic conductive film. Since this intervening middle film contains the reaction-generated thing considered to be generated when the ion conductive film and the electron conductive film react, and it is stabilized chemically, the reaction of the ion conductive film and electron conductive film, which are prepared in the both sides, is suppressed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-178769

(P2003-178769A)

(43) 公開日 平成15年6月27日 (2003.6.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 4 D 0 0 6
B 0 1 D 69/12		B 0 1 D 69/12	5 H 0 1 8
	71/02	71/02	5 H 0 2 6
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	T
	8/12	8/12	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-376886 (P2001-376886)

(22) 出願日 平成13年12月11日 (2001. 12. 11)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 山田 勝則

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 許斐 一郎

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

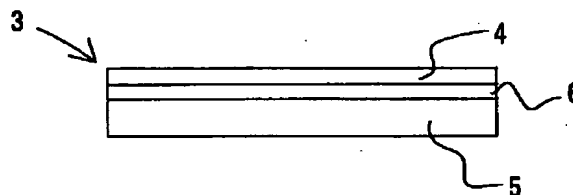
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜積層体、その製造方法およびそれを用いた固体酸化物型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 イオン導電性膜と電子導電性膜とを積層してなる薄膜積層体であって、両膜の反応を抑制し、イオン導電性と電子導電性という各々の膜の特性を発揮できる薄膜積層体を提供する。

【解決手段】 薄膜積層体を、イオン導電性膜と電子導電性膜とからなる2つの薄膜と、該2つの薄膜の間に介在した中間膜とを含む薄膜積層体であって、前記中間膜は、前記イオン導電性膜を構成する元素のいずれか1種以上と、前記電子導電性膜を構成する元素のいずれか1種以上とを含むよう構成する。介在する中間膜がイオン導電性膜と電子導電性膜とが反応した場合に生成すると考えられる反応生成物を含み、化学的に安定化した膜であるため、その両側に設けられたイオン導電性膜と電子導電性膜との反応が抑制される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン導電性膜と電子導電性膜とからなる 2 つの薄膜と、該 2 つの薄膜の間に介在した中間膜とを含む薄膜積層体であって、前記中間膜は、前記イオン導電性膜を構成する元素のいずれか 1 種以上と、前記電子導電性膜を構成する元素のいずれか 1 種以上とを含むことを特徴とする薄膜積層体。

【請求項 2】 前記中間膜は、前記 2 つの薄膜の一方の前駆体である第 1 薄膜前駆体と、前記 2 つの薄膜の他方を構成する元素の少なくとも 1 種を含む中間膜前駆体とが重ね合わせられ、焼成されることにより形成されたものである請求項 1 に記載の薄膜積層体。

【請求項 3】 前記イオン導電性膜は、Zr、Ce、Sc、Y、La、Mn、In、Ba、Sr、Ca、Yb、Fe、Co から選ばれる少なくとも 1 種を含む酸化物を含む請求項 1 または請求項 2 に記載の薄膜積層体。

【請求項 4】 前記イオン導電性膜は、 $ZrO_2-Sc_2O_3$ 系材料を含む請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の薄膜積層体。

【請求項 5】 前記電子導電性膜は、ペロブスカイト型酸化物を含む請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の薄膜積層体。

【請求項 6】 前記ペロブスカイト型酸化物は、ランタン-マンガン系酸化物を含む請求項 5 に記載の薄膜積層体。

【請求項 7】 前記ランタン-マンガン系酸化物は、組成式 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) で表される請求項 6 に記載の薄膜積層体。

【請求項 8】 前記イオン導電性膜の膜厚は、 $100 \mu m$ 以下である請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載の薄膜積層体。

【請求項 9】 前記中間膜の膜厚は、 $30 \mu m$ 以下である請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかに記載の薄膜積層体。

【請求項 10】 請求項 1 ないし請求項 9 のいずれかに記載の薄膜積層体を電解質-電極接合体として用いた固体酸化物型燃料電池であって、前記 2 つの薄膜における前記イオン導電性膜が電解質となり、前記電子導電性膜が電極となる固体酸化物型燃料電池。

【請求項 11】 前記電極が空気極である請求項 10 に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 12】 イオン導電性膜と電子導電性膜とからなる 2 つの薄膜と、該 2 つの薄膜の間に介在した中間膜とを含み、前記中間膜は、前記イオン導電性膜を構成する元素のいずれか 1 種以上と、前記電子導電性膜を構成する元素のいずれか 1 種以上とを含むことを特徴とする薄膜積層体の製造方法であって、前記 2 つの薄膜の一方の前駆体である第 1 薄膜前駆体の表面に、該 2 つの薄膜の他方を構成する元素の少なくと

も 1 種を含む中間膜前駆体を成膜する中間膜前駆体成膜工程と、

前記第 1 薄膜前駆体および前記中間膜前駆体を所定の温度で焼成することにより、該第 1 薄膜前駆体と該中間膜前駆体とを反応させ、前記一方の薄膜の表面に該反応により生成した反応生成物を含む中間膜を形成する焼成工程と、形成された前記中間膜の表面に前記 2 つの薄膜の他方を形成する第 2 薄膜形成工程とを含む薄膜積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜積層体およびその製造方法に関し、詳しくは、ガスセンサ、温度センサ、圧力センサ、固体酸化物型燃料電池の電解質-電極接合体等に用いられる薄膜積層体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高温下で特定のイオンのみが伝導する固体電解質の研究・開発が進められており、なかでも、酸素イオン導電体は、ガスセンサ、温度センサ、圧力センサや固体酸化物型燃料電池 (SOFC) 等に広く使用されている。例えば、固体酸化物型燃料電池では、通常、酸素イオン導電体である固体電解質の両側に電子導電性を有する一対の電極を設けたセルを発電単位とし、一方の電極 (空気極) に酸素ガスあるいは空気を供給し、他方の電極 (燃料極) に水素やメタンガス等を供給して、約 $1000^\circ C$ の高温下で電気化学的な反応を進行させる。ここで、セルを構成する電解質-電極接合体は、例えば、固体電解質の表面にスクリーン印刷法、ドクターブレード法等により電極を薄膜状に成膜し、 $1300 \sim 1400^\circ C$ の高温で焼成することにより製造される。

【0003】このように、電解質-電極接合体は、その製造時、また長時間の電池作動時において高温にさらされる。そして、電解質-電極接合体は、電解質と電極という異なる材料を積層してなるものであるため、高温下における両者の反応が問題となる。つまり、高温下では、互いに接する材料間で元素拡散や化学反応が生じ易く、その結果、各材料が変質して機械的強度が低下したり、イオン導電性や電子導電性といった両材料の特性が損なわれ、材料の導電特性や界面での電極反応に影響を与えるのである。図 1 に、電解質と電極との接合状態をモデルで示す。図 1 に示すように、高温下では、イオン導電性膜である電解質 1 と電子導電性膜である電極 2 との間で、各々を構成する元素の拡散が生じ、それらが反応することによって反応生成物が生成する。通常、電解質はその膜厚が極めて薄いため、膜全体に反応が広がり、電解質が本来有するイオン導電性が損なわれてしまう。例えば、酸素イオン導電性の高い電解質に電子導電

性が発現すると、酸素イオンと逆方向の短絡電流が電解質内に流れ、電解質の両端に生じる起電力が低下してしまう。

【0004】互いに接する電解質と電極との高温下における反応を抑制するため、例えば、製造時における焼成を1100℃以下の低温で行う試みがなされている。また、電極材料である La 、 Sr 、 MnO_3 等の酸化物の酸素不定比性が上記反応に影響することに着目し、材料組成や温度、酸素圧等を調整して反応を抑制する試みもなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、接合する両材料間の反応を抑制するために焼成を低温で行った場合には、焼結が十分に進行せず緻密な電解質を得ることが困難となる。また、電極材料の反応性を低下させるため、用いる元素の種類や組成における元素の置換割合を変更すると、電極に接する電解質との熱膨張率の差が問題となる。熱膨張率が異なると、加熱あるいは冷却時において両材料の界面に熱応力が発生し、材料の剥離や亀裂等を生じる恐れがある。つまり、熱膨張率を考慮した場合には、使用できる材料は実質上制限されることになる。

【0006】本発明は、上記実状に鑑みてなされたものであり、イオン導電性膜と電子導電性膜とを積層してなる薄膜積層体であって、両膜の反応を抑制し、イオン導電性と電子導電性という各々の膜の特性を発揮できる薄膜積層体を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜積層体は、イオン導電性膜と電子導電性膜とからなる2つの薄膜と、該2つの薄膜の間に介在した中間膜とを含む薄膜積層体であって、前記中間膜は、前記イオン導電性膜を構成する元素のいずれか1種以上と、前記電子導電性膜を構成する元素のいずれか1種以上とを含むことを特徴とする。

【0008】図2に、本発明の薄膜積層体の一例をモデルで示す。図2に示すように、本発明の薄膜積層体3は、イオン導電性膜4と電子導電性膜5との間に中間膜6が介在する3層構造となっている。上述したように、イオン導電性膜と電子導電性膜との積層体を製造する場合等において、両者を互いに重ね合わせ高温で焼成すると、両材料間でイオンの拡散や化学反応が生じ、各材料の性質が変化することになる。本発明の薄膜積層体は、例えば、中間膜の表面にイオン導電性膜を高温で焼成して薄膜積層体を製造する場合であっても、中間膜は後述するように化学的に安定であるため、イオン導電性膜と中間膜およびイオン導電性膜と電子導電性膜の反応は各々抑制される。また、長時間の電池作動時においても、中間膜が介在しているため、イオン導電性膜と電子導電性膜との反応は抑制される。

【0009】イオン導電性膜と電子導電性膜との間に介在する中間膜は、イオン導電性膜を構成する元素のいずれか1種以上と、電子導電性膜を構成する元素のいずれか1種以上とを含むものである。イオン導電性膜と電子導電性膜との反応は、各々の膜を構成する元素のいずれか1種以上が反応することにより生じるものである。中間膜は、各々の膜を構成する元素のいずれか1種以上を含む、つまり、イオン導電性膜と電子導電性膜とが反応した場合に生成すると考えられる反応生成物を含むものであるため、化学的に安定化した膜である。すなわち、中間膜は、イオン導電性膜と電子導電性膜との反応をブロックする膜となる。したがって、本発明の薄膜積層体は、中間膜が介在することにより、高温下においてもイオン導電性膜および電子導電性膜の各々の特性が損なわれることのない薄膜積層体となる。

【0010】また、例えば、電子導電性膜の材料となるランタン-マンガン系酸化物は、イオン導電性膜を構成するイオン導電性酸化物材料との反応性が低い組成範囲と、熱膨張率の値がイオン導電性酸化物材料のそれと近くなる組成範囲とが一致しないことが知られている。通常、熱膨張率の値がイオン導電性酸化物材料のそれとより近くなるような組成のランタン-マンガン系酸化物が採用されることが多く、この場合には、特に両者の反応が問題となっていた。本発明の薄膜積層体では、イオン導電性膜と電子導電性膜との反応が抑制されるため、両膜の熱膨張率を優先的に考慮した材料を採用することができ、熱応力や熱衝撃による剥離や割れ等の少ない積層体とすることができる。

【0011】本発明の固体酸化物型燃料電池は、上記本発明の薄膜積層体を電解質-電極接合体として用いた固体酸化物型燃料電池であって、2つの薄膜におけるイオン導電性膜が電解質となり、電子導電性膜が電極となるものである。本発明の薄膜積層体を電解質-電極接合体として用いることにより、その接合体を製造する際はもちろん、電池を高温で長時間作動させた場合であっても、電解質と電極との相互拡散や反応が抑制され、電池性能が良好で、かつ高耐久性の固体酸化物型燃料電池となる。

【0012】上記本発明の薄膜積層体の製造方法は、特に限定されるものではないが、以下に示す本発明の方法により簡便に製造することができる。すなわち、本発明の薄膜積層体の製造方法は、2つの薄膜の一方の前駆体である第1薄膜前駆体の表面に、該2つの薄膜の他方を構成する元素の少なくとも1種を含む中間膜前駆体を成膜する中間膜前駆体成膜工程と、前記第1薄膜前駆体および前記中間膜前駆体を所定の温度で焼成することにより、該第1薄膜前駆体と該中間膜前駆体とを反応させ、前記一方の薄膜の表面に該反応により生成した反応生成物を含む中間膜を形成する焼成工程と、形成された前記中間膜の表面に前記2つの薄膜の他方を形成する第2薄

膜形成工程とを含む。本製造方法では、最初に中間膜を焼成により形成しておくことがポイントとなる。予め、支持体となる2つの薄膜の一方の前駆体と、他方の薄膜を構成する元素の少なくとも1種を含む中間膜前駆体とを焼成し、両者を反応させて化学的に安定な中間膜を形成しておくことにより、その後形成される他方の薄膜との反応を抑制することができる。したがって、本製造方法によれば、中間膜前駆体成膜工程、焼成工程、第2薄膜形成工程という3つの単純な工程により、上記本発明の薄膜積層体を簡便に製造することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の薄膜積層体、それを用いた固体酸化物型燃料電池および本発明の薄膜積層体の製造方法についてそれぞれ順に説明する。なお、説明する実施形態は一実施形態にすぎず、本発明の薄膜積層体、その製造方法およびそれを用いた固体酸化物型燃料電池が下記の実施形態に限定されるものではない。下記実施形態を始めとして、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【0014】〈薄膜積層体〉本発明の薄膜積層体は、イオン導電性膜と電子導電性膜とからなる2つの薄膜と、その2つの薄膜の間に介在した中間膜とを含むものである。イオン導電性膜は、本薄膜積層体を使用する条件下においてイオン導電率が高い膜であり、その導電種により種々の材料を用いることができる。例えば、酸素イオンを導電種とする材料として、緻密で酸素イオン導電率が高く、耐熱性、耐衝撃性および高温安定性に優れるという理由から、Zr、Ce、Sc、Y、La、Mn、In、Ba、Sr、Ca、Yb、Fe、Coから選ばれる少なくとも1種を含む酸化物を含む材料を用いることが望ましい。具体的には、 ZrO_2 、 $ZrCeO_3$ 、 $Ce_{0.9}Ln_{0.1}O_{1.9}$ ($Ln: Y, Gd, Sm, Nd, La$)、 $Ba(InSn)O$ 、 $ZrO_2-Y_2O_3$ 、 ZrO_2-CeO 、 $ZrO_2-Yb_2O_3$ 、 Zr_2O_3-CaO 、 $(LaSr)MgCaCoO_3$ 、 $LaGaO_3$ 、 $LaSrMgCoO_3$ 等が挙げられる。なかでも、イオン導電率が高く機械的特性に優れる上、高温、酸化・還元雰囲気中で熱力学的に安定であるという理由から、 ZrO_2 を主体とする複合材料を用いることが望ましい。特に、イオン導電性がより高く機械的特性や安定性が良好である等の理由から、 $ZrO_2-Sc_2O_3$ 系材料を含むものを用いることが望ましい。なお、イオン導電性膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、抵抗を小さくしイオン導電率を大きくするという観点から、膜厚は $100\mu m$ 以下とすることが望ましい。より望ましくは $30\mu m$ 以下である。

【0015】電子導電性膜は、本薄膜積層体を使用する条件下において電子導電率が高い膜である。電子導電性膜には、白金、金、ニッケル等の金属、ペロブスカイト型酸化物等の金属酸化物、またNi/YSZサーメット

等の金属とイオン導電性膜の材料との混合物等、電子導電率の高い種々の材料を用いることができる。例えば、本薄膜積層体を固体酸化物型燃料電池の電解質-電極接合体として使用する場合であって、電極として空気極を想定した場合には、電子導電性膜にはペロブスカイト型酸化物を含む材料を用いることが望ましい。具体的には、 $LnMO_3$ 系 (Ln はLa、Sr、Pr、Nd、Sm、Gd、Ca、Gaから選ばれる1種以上、 M はCa、Co、Fe、Cr、Ga、Gd、Mg、Mn、Ni、Ba、Tiから選ばれる1種以上)の材料が挙げられる。なかでも、電子導電率が高く、高温、酸化・還元雰囲気中で熱力学的に安定であるという理由から、ランタン-マンガン系酸化物や、ランタン-鉄系酸化物、あるいはランタン-コバルト系酸化物を含む材料を用いることが望ましい。特に、熱膨張率、高温安定性、電極反応性、導電性等を考慮した場合には、組成式 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)で表されるランタン-マンガン系酸化物や、組成式 $La(Fe_{1-x}Ni_x)O_3$ 、 $LaFeO_3$ 、 $(LaSr)(Fe, Co)O$ で表されるランタン-鉄系酸化物を用いることが望ましい。

【0016】中間膜は、上記イオン導電性膜を構成する元素のいずれか1種以上と、上記電子導電性膜を構成する元素のいずれか1種以上とを含むものである。上述の通り、イオン導電性膜および電子導電性膜の各々の膜を構成する元素の少なくとも1種ずつを含むということは、イオン導電性膜と電子導電性膜とが反応した場合に生成すると考えられる反応生成物を含むことを意味する。例えば、イオン導電性膜を ZrO_2 膜と、電子導電性膜を $(La, Sr)MnO_3$ 膜とした場合には、反応生成物としては、 $La_2Zr_2O_7$ 、 $SrZrO_3$ 等が考えられる。したがって、この場合における中間膜は、 $La_2Zr_2O_7$ 、 $SrZrO_3$ 等を含むものとなる。また、中間膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、多量のイオンの授受をスムーズに行うという観点から、 $30\mu m$ 以下であることが望ましい。さらに $10\mu m$ 以下とするとより好適である。

【0017】中間膜は、その形成方法が特に限定されるものではない。例えば、上記2つの薄膜の一方の前駆体である第1薄膜前駆体と、上記2つの薄膜の他方を構成する元素の少なくとも1種を含む中間膜前駆体とを重ね合わせられ、焼成されることにより形成されたものである態様を採用することができる。言い換えると、上記第1薄膜前駆体と上記中間膜前駆体とが反応することにより中間膜が形成された態様である。後の本発明の製造方法において詳しく説明するが、2つの薄膜の一方の前駆体と、他方を構成する元素の少なくとも1種を含む中間膜前駆体とを重ね合わせて焼成することで、第1薄膜前駆体が上記一方の薄膜となるとともに、中間膜前駆体は中間膜となる。そして、形成された中間膜は、中間膜前駆体を構成する元素(他方の薄膜を構成する元素を含

む)と、第1薄膜前駆体を構成する元素とが反応して生成された上記反応生成物を含み安定化した膜となる。なお、一方の薄膜と中間膜とは異なる2層として存在するが、両膜の界面は明確ではなく、両膜の界面には、反応生成物がある濃度勾配を有して存在すると考えられる。

【0018】〈固体酸化物型燃料電池〉本発明の固体酸化物型燃料電池は、上記本発明の薄膜積層体を電解質-電極接合体として用いたものであり、2つの薄膜におけるイオン導電性膜が電解質となり、電子導電性膜が電極となる。電子導電性膜は、その材料を適宜選択することにより燃料極または空気極となる。特に、空気極となる材料と電解質とが反応し易いため、反応をより抑制し、電池性能を向上させるという観点から、電子導電性膜である電極を空気極とする態様が望ましい。

【0019】また、電解質-電極接合体として、イオン導電性膜である電解質の両側に、材料の異なる電子導電性膜である2種類の電極がそれぞれ設けられ、電解質と電極との間にはそれぞれ中間膜が介在している態様をも採用することができる。この場合、2種類の電極をそれぞれ燃料極、空気極とすることができる。ここで、イオン導電性膜を中心にして、その片側だけを考えると、イオン導電性膜-中間膜-電子導電性膜という本発明の薄膜積層体が構成されている。また、反対側についても同様の構成となっている。つまり、イオン導電性膜を共通にして、その両側に中間膜および電子導電性膜が積層されており、本態様は、本発明の薄膜積層体を2種類積層したものとして認識することができる。すなわち、本発明の薄膜積層体を用いた電解質-電極接合体として、イオン導電性膜の両側に電子導電性膜がそれぞれ設けられ、イオン導電性膜と電子導電性膜との間にはそれぞれ中間膜が介在した態様を採用することができる。

【0020】固体酸化物型燃料電池は、一般に、一対の電極の間に固体電解質を挟んでなる電解質-電極接合体から構成されるセルを発電単位とし、円筒方式、平板方式、ハニカム方式、一体積層方式等、種々の構造を採用することができる。本発明の固体酸化物型燃料電池も、電解質-電極接合体に本発明の薄膜積層体を用いる他は、その一般的な構成に従えばよい。

【0021】〈薄膜積層体の製造方法〉本発明の薄膜積層体の製造方法は、中間膜前駆体成膜工程と、焼成工程と、第2薄膜形成工程とを含む。以下、各工程について詳しく説明する。

【0022】(1) 中間膜前駆体成膜工程

本工程は、2つの薄膜の一方の前駆体である第1薄膜前駆体の表面に、該2つの薄膜の他方を構成する元素の少なくとも1種を含む中間膜前駆体を成膜する工程である。2つの薄膜のうち、いずれか一方の前駆体を支持体となる第1薄膜前駆体とし、その表面に中間膜前駆体を成膜する。イオン導電性膜の前駆体を支持体としてもよく、また、電子導電性膜の前駆体を支持体としてもよ

い。イオン導電性膜を薄膜化して導電率の向上を図るという観点から、電子導電性膜の前駆体を支持体とすることが望ましい。ここで、支持体となる第1薄膜前駆体とは、一方の薄膜を構成する材料が、焼成により中間膜前駆体と反応する前の状態を意味するものである。したがって、第1薄膜前駆体は、一方の薄膜を構成する材料を、ある基材の表面に薄膜状に成膜した状態のものでよく、成膜後に焼結させたものであってもよい。また、中間膜前駆体とは、2つの薄膜のうちの他方、つまり、前駆体となる薄膜とは別の薄膜を構成する元素の少なくとも1種を含む膜である。他方の薄膜を構成する元素のうち1種以上が含まれていればよく、他方の薄膜に用いる材料と同じ材料を用いてもよい。例えば、前駆体となる一方の薄膜を電子導電性膜とした場合には、中間膜前駆体として他方の薄膜、すなわちイオン導電性膜の材料を用いることができる。また、同様に前駆体となる一方の薄膜を電子導電性膜とした場合において、中間膜前駆体として電子導電性膜の材料とイオン導電性膜の材料との複合材料を用いることもできる。

【0023】第1薄膜前駆体の表面に中間膜前駆体を成膜する方法は、表面が平滑な薄膜を成膜することができる方法であれば特に限定されるものではない。例えば、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、テープキャスト法、押出し法等のスラリーコート法、スパッタ法、レーザアブレーション、蒸着、MOCVD、MBE等で成膜すればよい。

【0024】また、電子導電性膜を一方の薄膜とする態様を採用した場合等には、第1薄膜前駆体が多孔質の材料からなる場合もある。この場合には、細孔を有する多孔質材料の表面に膜厚の薄い膜を均一に成膜するという観点から、以下に示すいわゆる転写法を用いて中間膜前駆体を成膜することが望ましい。すなわち、転写法は、成膜する中間膜前駆体の材料を含む原料ペーストを調製する原料ペースト調製工程と、調整した原料ペーストを成膜基板の表面に塗布して成膜し、その膜を成膜基板から剥離して中間膜前駆体を得る成膜剥離工程と、得られた中間膜前駆体の表面を第1薄膜前駆体の表面に重ね合わせる接合工程とを含んで構成される。

【0025】ここで、原料ペーストは、例えば、中間膜前駆体の材料を粉末状にし、メタアクリル系樹脂等の有機バインダを混合して調製することができる。成膜基板は、特に制限されるものではなく、薄膜を成膜することができる緻密で表面が平滑な基板を用いればよい。また、原料ペーストから成膜する方法は、上述したスラリーコート法等で行えばよい。成膜後にその膜を成膜基板から剥離する方法は、特に限定されるものではない。例えば、予め水溶性の樹脂をコートした成膜基板の表面に成膜し、その後、成膜基板ごと水中に浸漬することにより、膜を成膜基板から剥離して中間膜前駆体を得る態様を採用することができる。この態様を採用する場合に

は、膜を成形するという理由から、成膜後、水中に浸漬させる前に、その膜の表出している面をアクリル樹脂等の非水溶性の樹脂で覆っておくことが望ましい。なお、この保護膜となる非水溶性の樹脂は、後に焼成することにより燃焼し消滅する。そして、得られた中間膜前駆体と第1薄膜前駆体とを、互いの表面を合わせて重ね合わせればよい。

【0026】いずれの方法で成膜した場合であっても、成膜条件は、目的とする中間膜の膜厚等を考慮して適宜決定すればよい。例えば、中間膜を30 μ m以下とする場合には、中間膜前駆体の成膜時の膜厚は、40 μ m以下とすることが望ましい。

【0027】(2) 焼成工程

本工程は、中間膜前駆体成膜工程で得られた第1薄膜前駆体および中間膜前駆体を所定の温度で焼成することにより、該第1薄膜前駆体と該中間膜前駆体とを反応させ、一方の薄膜の表面に該反応により生成した反応生成物を含む中間膜を形成する工程である。焼成の温度は、第1薄膜前駆体と中間膜前駆体とが反応し、第1薄膜前駆体が一方の薄膜となり、その表面に上記反応により生成した反応生成物を含む中間膜が形成される温度であれば、特に限定されるものではない。第1薄膜前駆体と中間膜前駆体との間で予め元素を拡散させることにより反応物を生成させ安定化させるという観点から、1000 $^{\circ}$ C以上とすることが望ましい。特に1200 $^{\circ}$ C以上とすることが好適である。また、第1薄膜前駆体が多孔質材料である場合には、その所定の気孔率を確保するという観点から、1450 $^{\circ}$ C以下とすることが望ましい。特に1400 $^{\circ}$ C以下とすることが好適である。焼成は、一般に用いられる電気炉等を使用すればよく、焼成時間は0.5～6時間程度とすればよい。

【0028】また、第1薄膜前駆体は、上述の通り、一方の薄膜を構成する材料からなるものである。そして、中間膜前駆体は、他方の薄膜を構成する元素の少なくとも1種を含む膜である。したがって、焼成することにより形成される中間膜は、一方の薄膜を構成する元素のいずれか1種以上と、中間膜前駆体に含まれる他方の薄膜を構成する元素のいずれか1種以上とが反応して生成された反応生成物を含むものとなる。

【0029】(3) 第2薄膜形成工程

本工程は、焼成工程で形成された中間膜の表面に2つの薄膜の他方を形成する工程である。他方の薄膜は、一方の薄膜を電子導電性膜とした場合には、イオン導電性膜であり、反対に、一方の薄膜をイオン導電性膜とした場合には、電子導電性膜である。他方の薄膜の形成方法は、特に限定されるものではなく、表面が平滑な薄膜を形成することができる方法を用いればよい。例えば、上述したドクターブレード法、スクリーン印刷法、テープキャスト法、押出し法、転写法等を用いて成膜した後、焼成して形成する他、スパッタ法、プラズマ溶射法、蒸

着法等で形成することができる。

【0030】例えば、他方の薄膜を上記転写法により成膜し、得られた薄膜と中間膜とを互いの表面を重ね合わせて焼成することにより形成することができる。この場合、焼成は、中間膜と他方の薄膜との間の元素拡散を抑制するという理由から、前に行った焼成工程における焼成温度と同じ、あるいはそれより低い温度で行うことが望ましい。また、焼成時間は0.5～10時間程度とすればよい。なお、成膜条件は、上記同様、目的とする薄膜の膜厚等を考慮して適宜決定すればよい。

【0031】

【実施例】上記実施の形態に基づいて、本発明の薄膜積層体を製造した。そして、イオン導電性膜および電子導電性膜の室温での電気抵抗値をそれぞれ測定することによって、薄膜積層体を評価した。以下、薄膜積層体の製造および薄膜積層体の評価について説明する。

【0032】〈薄膜積層体の製造〉ZrO₂に11mol%のScを固溶したZrO₂/Sc₂O₃（以下「ScSZ」と示す。）膜をイオン導電性膜として、La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃膜を電子導電性膜として薄膜積層体を製造した。なお、2つの薄膜のうち、一方をLa_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃膜とし、他方をScSZ膜とした。また、中間膜前駆体には他方の膜材料と同様のScSZを用いた。

【0033】まず、中間膜前駆体膜を転写法により成膜した。中間膜前駆体である粉末状のScSZと有機バインダであるメタアクリル系樹脂とを混合し、粘度が約0.06Pa・sである原料ペーストを調製した。調整した原料ペーストを、水溶性樹脂であるデキストリンをコートした成膜基板の表面にスクリーン印刷して成膜し、さらに、その膜表面全体を非水溶性樹脂であるアクリル系樹脂でコートした。なお、成膜した膜の厚さは、約5 μ mであった。このように成膜、コートした成膜基板を水中に浸漬し、成膜した膜を成膜基板から剥離して、アクリル系樹脂でコートされた中間膜前駆体（ScSZ膜）を得た。次いで、電子導電性膜であるLa_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃膜の前駆体であるLa_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃膜前駆体（ ϕ 20mm、厚さ1mm）の表面に、上記得られた厚さ5 μ mのScSZ膜を重ね合わせた。その後、温度1400 $^{\circ}$ Cにて4時間焼成して、La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃膜の表面に中間膜を形成した。形成された中間膜の膜厚は3 μ mであった。

【0034】次に、イオン導電性膜であるScSZを上記同様、転写法により成膜した。粉末状のScSZとメタアクリル系樹脂とを混合して粘度が約0.06Pa・sである原料ペーストを調製した。調整した原料ペーストを、デキストリンをコートした成膜基板の表面にスクリーン印刷して成膜し、さらに、その膜表面全体をアクリル系樹脂でコートした。なお、成膜した膜の厚さは、約5 μ mであった。このように成膜、コートした成膜基

板を水中に浸漬し、成膜した膜を成膜基板から剥離して、アクリル系樹脂でコートされたScSZ膜を得た。得られたScSZ膜を上記形成された中間膜の表面に重ね合わせ、温度1400℃にて1時間焼成することにより、La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃膜-中間膜-ScSZ膜からなる薄膜積層体を得た。形成されたScSZ膜の膜厚は3μmであった。なお、本薄膜積層体を実施例の薄膜積層体とする。

【0035】なお、比較のため、上記電子導電性膜であるLa_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃膜の表面に、上記ScSZ膜を2回に分けて成膜し、温度1400℃にて1時間焼成*

*して薄膜積層体を製造した。得られた薄膜積層体を比較例の薄膜積層体とする。

【0036】〈薄膜積層体の評価〉上記実施例および比較例の薄膜積層体を構成する2つの薄膜の室温での電気抵抗値をそれぞれ測定することにより薄膜積層体を評価した。電気抵抗は、イオン導電性膜であるScSZ膜内と中間膜との間、および電子導電性膜であるLa_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃膜内と中間膜との間でデジタルボルトメータを用いて測定した。測定結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

	抵抗値	
	電子導電性膜	イオン導電性膜
実施例	60Ω	>10MΩ
比較例	60Ω	2~10kΩ

【0038】表1から明らかなように、予め焼成により中間膜を形成した本発明の薄膜積層体では、イオン導電性膜であるScSZ膜の抵抗値は10MΩを超える大きな値であった。このように電気抵抗が大きいということは、電子導電率が極めて小さいことを示すものである。つまり、本来の特性であるイオン導電性が損なわれていないことがわかる。これに対し、比較例の薄膜積層体では、イオン導電性膜であるScSZ膜の抵抗値は2~10kΩ程度と小さい値となった。これは、本来の特性であるイオン導電性が損なわれ電子導電性が発現していることを示すものである。すなわち、たとえイオン導電性膜を2層設けたとしても、電子導電性膜との間に化学的に安定な層が存在しないため、高温で焼成することにより電子導電性膜との間に相互拡散や化学反応が生じ、膜の電気的性質が変化してしまうと考えられる。一方、電子導電性膜の抵抗値は、実施例の薄膜積層体、比較例の薄膜積層体ともに同じ値となった。これは、電子導電性膜の膜厚が1mmと比較的厚かったため、反応による影響がそれほど強く表れなかったと考えられる。

【0039】以上より、本発明の薄膜積層体は、イオン導電性膜と電子導電性膜との間に化学的に安定な中間膜が存在しているため、積層体を製造する際に高温で焼成した場合であっても、イオン導電性膜と電子導電性膜との反応が抑制されることが確認できた。

【0040】

【発明の効果】本発明の薄膜積層体は、イオン導電性膜

と電子導電性膜との間に中間膜が存在した積層体であり、その中間膜が、イオン導電性膜を構成する元素のいずれか1種以上と、電子導電性膜を構成する元素のいずれか1種以上とを含むものである。イオン導電性膜と電子導電性膜との間に化学的に安定化した中間膜が存在しているため、積層体の製造時等、高温にさらされた場合であっても、イオン導電性膜と電子導電性膜との反応は抑制される。また、本発明の固体酸化物型燃料電池は、本発明の薄膜積層体を電解質-電極接合体として用いたものである。接合体を製造する際はもちろん、電池を高温で長時間作動させた場合であっても、電解質と電極との相互拡散や反応が抑制され、また、電解質と電極との界面における熱膨張差による剥離も生じ難いため、電池性能の良好な電池となる。さらに、本発明の製造方法によれば、中間膜前駆体成膜工程、焼成工程、第2薄膜形成工程という3つの単純な工程により、上記本発明の薄膜積層体を簡便に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 電解質-電極接合体における電解質と電極との接合状態をモデルで示す。

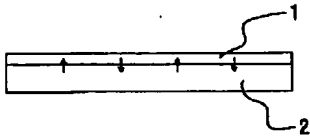
【図2】 本発明の薄膜積層体の一例をモデルで示す。

【符号の説明】

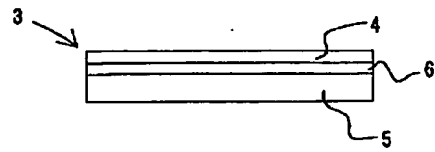
1：電解質 2：電極

3：薄膜積層体 4：イオン導電性膜 5：電子導電性膜 6：中間膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D006 GA41 JA02A JA02C MA08
MA09 MA31 MB03 MB07 MB16
MB18 MC03 MC03X NA31
NA39 NA46 NA49 PA01 PB18
PB66 PC80
5H018 AA06 AS03 BB01 BB08 EE13
HH05
5H026 AA06 BB00 BB01 BB04 EE13
HH03 HH05